

东疆红山高硫型浅成低温 Cu-Au 矿床氧化带 钾铁矾、板铁矾、副基铁矾的首次发现及其意义

许英霞¹ 丁奎首¹ 秦克章¹ 缪 宇¹ 方同辉² 徐兴旺¹ 孙 赫¹

(1. 中国科学院矿产资源重点实验室, 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;

2. 北京矿产地质研究院, 北京 100012)

摘要:新疆哈密红山高硫化物型浅成低温 Cu-Au 矿床的氧化带呈漏斗状产于原生硫化物矿体的上部, 延深 50~60 m, 以硫酸盐矿物为主。X 射线粉晶衍射、湿法化学和差热分析研究表明, 钾铁矾、板铁矾和副基铁矾 3 种硫酸盐矿物均系在中国首次发现。钾铁矾湿法化学分析为: H₂O 6.35%, SO₃ 49.72%, Na₂O 0.15%, Fe₂O₃ 26.00%, K₂O 12.47%, FeO 0.25%, SiO₂ 3.25%, 不溶物 0.85%, CaO 0.11%, 总计 99.15%; XRD 特征谱线为: 4.40(100), 4.26(70), 6.58(47)。板铁矾湿法化学分析为 H₂O 26.51%, SO₃ 49.91%, Na₂O 0.03%, Fe₂O₃ 22.52%, MgO 0.01%, CaO 0.03%, 总计 99.01%; XRD 特征谱线为: 9.16(100), 3.29(9), 4.06(8)。副基铁矾湿法化学分析为 H₂O 24.82%, SO₃ 38.53%, Al₂O₃ 0.18%, Fe₂O₃ 36.10%, MgO 0.02%, CaO 0.04%, 总计 99.69%; XRD 特征谱线为: 5.00(100), 3.11(41), 5.85(39)。热分析实验进一步验证了化学分析的可靠性, 并对这些硫酸盐热反应机制作了解释。该类硫酸盐矿物已作为新型资源直接制酸用于湿法炼铜, 具有选矿和环保上的巨大优势。对该类硫酸盐矿物的共生组合、形成次序、形成条件的深入研究还可用来反演古环境和古气候。

关键词:红山 Cu-Au 矿床; 氧化带; 钾铁矾; 板铁矾; 副基铁矾; 东天山

中图分类号: P618.41, 618.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3657(2006)03-0598-08

1 矿区地质及氧化带特征

卡拉塔格铜金矿带系近年新发现的具大型远景的高硫化物型浅成低温热液铜金矿区, 位于新疆吐哈盆地南缘古生代构造隆起带中, 与大南湖—突苏泉岛弧带南段中的土屋—延东—赤湖铜矿带似呈遥相对应之势。最初按区域名称取名为卡拉塔格矿区^[1], 后来区域上有新的发现, 该矿区遂定名为红山矿区^[2]。其处于东天山极端干旱少雨且稳定的荒漠地带, 系东天山最炎热的地区之一, 最高温度达到 60℃, 年降水量平均只有 34.1 mm, 湿度年平均为 40%~50%。

红山矿区南部为石英闪长岩—二长花岗岩—黑云母花岗岩大岩株, 北部为卡拉塔格组志留系—泥盆系岛弧构造环境下的中基性火山岩, 中部为与铜金矿化直接相关的中

生代中酸性火山机构, 出露主要岩性为石英斑岩、钠长斑岩、英安岩、英安斑岩、安山玢岩、闪长玢岩、火山角砾集块岩等。矿区中心向北为百余米宽的硅化—伊利石化—绢云母化—褐铁矿化石英斑岩和英安斑岩, 被北西西向延伸的强蚀变辉石闪长玢岩脉穿切, 是红山最主要的铜金矿化带, 见矿厚度达 70 m, 上金下铜垂直分带明显, 铜金成矿作用与中生代的火山活动及次火山岩侵入相关^[3]。红山矿区原生矿石类型以浸染状为主, 次为细脉状, 矿石矿物主要为自然金以及黄铜矿、黄铁矿、斑铜矿、辉铜矿等, 脉石矿物为石英、斜长石、绢云母、伊利石、绿泥石叶腊石、水白云母、明矾石等, 初步的流体包裹体测温显示, 原生矿化形成于 120~280℃。

红山矿区地表蚀变以火山岩的酸淋滤带蚀变体(黄钾铁矾—明矾石—叶腊石—高岭土—石膏)和中酸性斑岩体的绢云

收稿日期: 2006-04-07; 改回日期: 2006-04-26

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-137)与国家“十五”科技攻关新疆 305 项目东天山东段铜矿专题(2003BA612A-06-07)资助。

作者简介: 许英霞, 女, 1973 年生, 博士生, 从事矿床矿物学研究; E-mail: xuyx@mail.igcas.ac.cn。

① 秦克章, 等. 东天山东段大型铜矿床靶区优选与隐伏矿定位预测, 中国科学院地质与地球物理研究所, 2005.

母化-硅化为显著特征,远矿蚀变为青磐岩化。矿区中心浅部为高硫化物蚀变带,该带内除去与原生热液蚀变有关的层状硅酸盐如绢云母、绿泥石及其他粘土矿物外,硫化物在地表氧化成含有铜、铁硫酸盐的同时,也有大量的硫酸溶液生成,硫酸溶液沿围岩裂隙渗透、淋滤,和遭受强烈热液蚀变的中酸性火山岩围岩中的 Fe、Na、K、Ca、Mg、Al 等元素形成各种硫酸盐^[3-7]。因此在地表 100m×150m、深度为 50~60m 的空间范围内为铁铜硫化物的氧化富集带,Cu 平均含量 2%,Au 平均含量 4~5 g/t,硫酸酐含量超过 30%。胆矾细脉和高价铁的硫酸盐矿物如板铁矾、副针绿矾、针绿矾贯穿了深约 50m 的氧化带。通过野外观察、镜下鉴定、显微硬度以及比重和折光率测定、X 射线粉晶衍射、差热失重分析、光谱和化学分析等手段,识别并确定该氧化带产出矿物约 30 种,其中钾铁矾、板铁矾和副基铁矾系中国首次发现。硫酸盐矿物的大量发育及其种类的复杂性,反应了东天山极端干旱地区硫化物矿床氧化带矿物学的突出特征,本文介绍了其矿物学特征,并讨论了其形成条件及对古环境、古气候的指示意义。

2 钾铁矾、板铁矾和副基铁矾的基本特征

2.1 钾铁矾 (Krausite) $KFe(SO_4)_2 \cdot H_2O$

2.1.1 形态、物理性质及产状

钾铁矾于 1931 年首次在加利福尼亚州被发现^[8],迄今在中国尚未见及有关它的产出报道。红山矿区发现的纯净钾铁矾晶体呈短柱状、板状或皮壳状的无色纤维状硫酸盐,透明,玻璃光泽,硬度 2.5,比重 2.81,在偏光显微镜下无色到灰黄色^[9-11]。集合体呈白色或灰柠檬黄色菊花瓣形的放射状(图 1-A),主要分布在红山 Cu-Au 矿床氧化带地表下 2m 处针绿矾和副针绿矾矿石的表面,并与叶绿矾、针绿矾和其他矿物密切共生,系针绿矾和副针绿矾的蚀变产物。

2.1.2 主要粉晶谱线

在显微镜下挑选 1.25g 纯净的钾铁矾样品做 X 射线粉晶衍射实验,其数据与 JCPDS 资料数据^[12]对比见表 1。由于本文衍射实验所用的是 Cu $K\alpha$,而卡片数据则用的是 Fe $K\alpha$,所以 X 射线强度不完全一一对应,但是 d 值相当吻合,因此

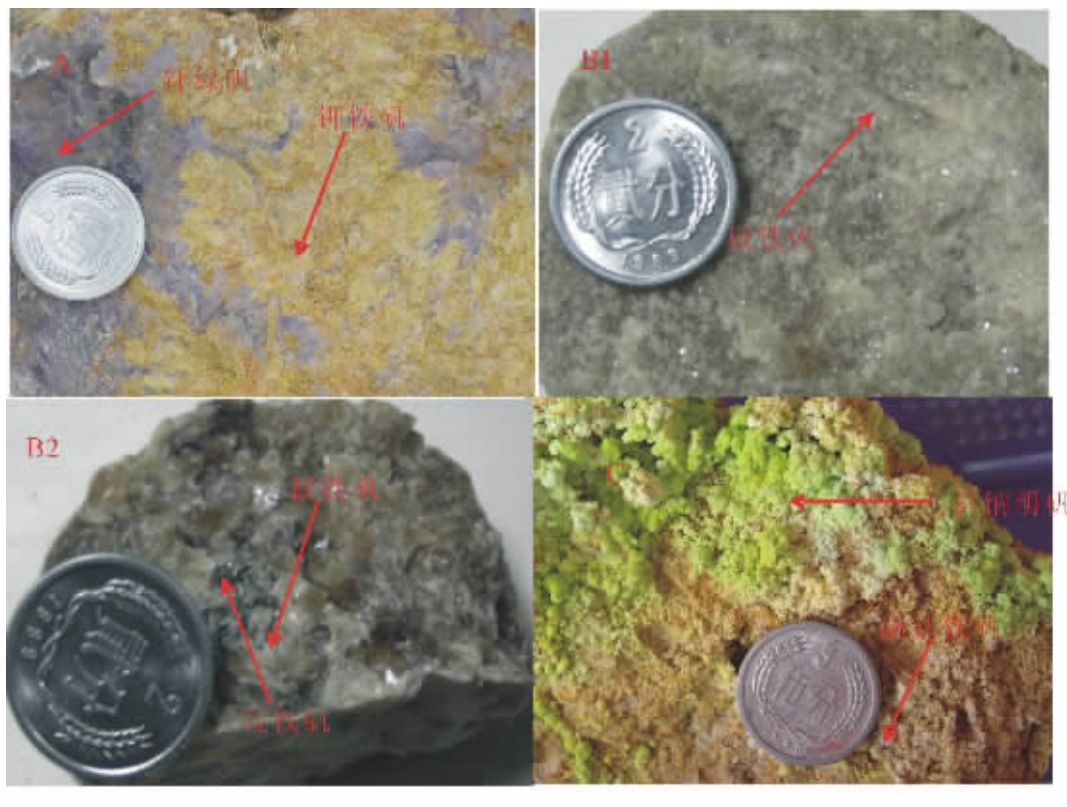


图 1 红山铜金矿床氧化带硫酸盐矿物集合形态

A—钾铁矾;B1, B2—板铁矾;C—副基铁矾

Fig.1 Assemblage and occurrence of krausite(A), rhomboclase(B1,B2) and parabutlerite(C) in the oxidized zone of the Hongshan Cu-Au deposit

表 1 红山铜金矿床钾铁矾的 X 粉晶衍射分析
Table 1 XRD analysis of krausite in the Hongshan Cu-Au deposit

本文钾铁矾				标准 (JCPDS 卡 18-1028) 钾铁矾 ^[12]			
d-value	I/I ₀	d-value	I/I ₀	d-value	I/I ₀	d-value	I/I ₀
8.82	6	2.12	1	8.82	4	—	—
8.32	2	2.07	2	—	—	2.078	4
7.75	10	2.02	6	7.75	35	2.025	10
6.58	47	2.00	2	6.59	65	2.001	4
4.40	100	1.98	2	4.40	75	—	—
4.26	70	1.96	2	4.26	45	1.964	4
4.06	2	1.93	2	4.06	10	1.928	2
3.86	2	1.89	2	3.86	2	1.893	2
3.68	10	1.84	3	3.69	65	1.840	18
3.50	15	1.80	6	3.51	20	1.806	6
3.35	2	1.77	2	3.35	2	1.773	4
3.28	6	1.75	20	3.28	18	1.753	8
3.09	24	1.73	1	3.09	100	1.731	2
2.97	38	1.70	2	2.970	10	1.703	2
2.93	10	1.66	3	2.933	6	1.665	2
2.90	2	1.64	1	2.901	4	—	—
2.77	12	1.63	1	2.768	40	1.637	4
2.63	8	1.57	4	2.627	6	1.570	8
2.57	7	—	—	2.579	40	1.545	4
2.55	14	—	—	2.546	40	1.524	2
2.34	1	—	—	2.342	2	1.480	8
2.30	3	—	—	2.302	6	1.449	20
2.25	6	—	—	2.251	2	1.415	4
2.20	11	—	—	2.199	4	1.288	4
—	—	—	—	2.191	4	1.275	10
2.14	3	—	—	2.146	8	—	—

注:本文所有硫酸盐(钾铁矾、板铁矾和副基铁矾)XRD 实验仪器型号:D/MAX2400;实验条件:Cu K α /40kV/40mA;Scan mode:4.000 deg./min.; Scan step:0.020 deg;Scan range:3.000-65.000 deg;参数:d-value;面网间距(单位:10⁻¹⁰m);I/I₀:相对强度。

表 2 红山铜金矿床钾铁矾、板铁矾和副基铁矾的湿法化学分析

Table 2 Chemical analysis of krausite, rhomboclase and parabutlerite in the Hongshan Cu-Au deposit

硫酸盐矿物成分(%)	钾铁矾			板铁矾		副基铁矾		
	美国加州 ^[11]	本文	理论值	本文	理论值	智利 ^[14]	本文	理论值
H ₂ O	5.59	6.35	5.90	26.51	25.23	22.00	24.82	21.98
SO ₃	51.05	49.72	52.47	49.91	49.89	39.15	38.53	39.06
Na ₂ O	0.64	0.15	—	0.03	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	24.94	26.00	26.18	22.52	24.88	39.21	36.10	38.96
K ₂ O	14.71	12.47	15.45	—	—	—	—	—
FeO	0.24	0.25	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	2.19	3.25	—	—	—	—	—	—
不溶物	0.92	0.85	—	—	—	0.23	—	—
CaO	0.12	0.11	—	0.03	—	—	0.04	—
MgO	—	—	—	0.01	—	—	0.02	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0.18	—
Total	100.40	99.15	100	99.01	100.00	100.59	99.69	100.00

注:钾铁矾、板铁矾和副基铁矾各成分的理论值都是根据其理想化学式计算所得。

应认为本文衍射数据与标准卡中的衍射数据颇为相符。本文特征谱线为:4.40(100),4.26(70),6.58(47)。

2.1.3 湿法化学分析

在镜下挑选 3~5 g 纯净的钾铁矾 2 个样品进行湿法化学

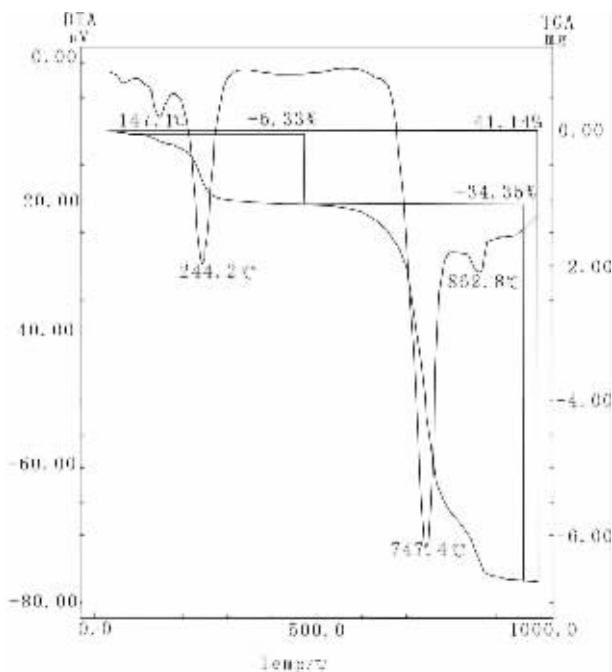


图 2 红山铜金矿床硫酸盐矿物钾铁矾的热曲线

Fig.2 Thermal analysis curves of krausite in Hongshan Cu-Au deposit

分析, 平均结果见表 2, 其理想化学式为 $KFe(SO_4)_2 \cdot H_2O$, 系根据氧原子法计算所得。本文样品各成分的含量与理论值基

本相符。

2.1.4 差热分析

本文所有硫酸盐(钾铁矾、板铁矾和副基铁矾)差热实验条件: 日产 Shimadzu DTG-50H 型热分析仪, 样品重量为 18.00~20.00 mg, 研磨至小于 200 目置于铂金坩锅中, 在空气介质中进行, 升温速度为 30.0 °C/min。

钾铁矾热分析(图 2): 差热曲线在 147.1 °C 时出现一弱吸热谷和 244.2 °C 出现的强吸热谷是由于分阶段失去结晶水所致, 747.4 °C 出现的强吸热谷和 862.8 °C 出现的弱吸热谷为脱去 SO_3 所引起。热失重曲线中烧失量 6.33% 与化学分析所含水量 6.35% 相当吻合, 失掉的 34.35% SO_3 与化学分析数据所含 49.72% SO_3 相比偏低较多, 原因是加热的温度不足以使钾铁矾脱掉全部的 SO_3 形成 K_2O 和 Fe_2O_3 。因此, 在 862.8 °C 后, 被分析的样品可能发生相变生成 K_2O 、 K_2SO_4 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $KFe(SO_4)_2$ 和 Fe_2O_3 的混合物^[13]。

2.2 板铁矾 (Rhomboclase) $HFe^{3+}[SO_4]_2 \cdot 4H_2O$

2.2.1 形态、物理性质及其产状

板铁矾于 1888 年在 前苏联的 Smolnik 矿山被首次发现^[9,10], 1938 年在智利 Alcaparrosa 矿山与粒铁矾和其他硫酸盐类矿物一起产出^[14], 在秘鲁的废矿山中呈被膜状产出, 在捷克斯洛伐克与水铁矾和其他硫酸盐共生, 亦为黄铁矾氧化后的产物^[9,10,14]。在红山矿床产出的板铁矾晶体呈无色、白色的板状, 透明, 玻璃光泽。{001} 解理完全, {110} 中等。断口贝壳状到参差状, 薄解理片显示出柔软的挠曲性, 硬度 2, 比重 2.23。单偏光显微镜下无色, 为斜方晶系^[15]。主要在红山矿床氧化带

表 3 红山铜金矿板铁矾 XRD 分析

Table 3 XRD analysis of rhomboclase in the Hongshan Cu-Au deposit

本文板铁矾				标准 (JCPDS 卡 27-245) 板铁矾			
d-value	I/I ₀	d-value	I/I ₀	d-value	I/I ₀	d-value	I/I ₀
9.16	100	-	-	9.15	40	2.376	2
5.20	1	-	-	5.20	8	2.430	20
-	-	-	-	4.86	12	2.348	35
4.75	4	2.33	1	4.74	35	2.332	4
4.58	1	2.29	6	4.59	4	2.293	14
-	-	-	-	4.29	35	2.267	2
4.21	2	-	-	4.21	35	2.215	4
4.06	8	-	-	4.05	45	2.202	2
-	-	-	-	3.801	2	2.153	4
-	-	-	-	3.741	4	2.145	12
-	-	2.12	1	3.620	2	2.119	2
3.55	2	-	-	3.551	40	2.101	12
3.33	5	2.06	3	3.331	35	2.056	4
3.29	9	2.03	2	3.290	35	2.027	6
3.11	4	1.83	1	3.113	100	-	-
3.05	8	-	-	3.049	2	1.794	16
-	-	-	-	3.033	2	1.776	4
-	-	1.75	2	2.840	2	1.748	<1
-	-	-	-	2.782	8	1.699	8
-	-	-	-	2.749	2	1.684	4
-	-	-	-	2.661	30	1.657	2
-	-	-	-	2.613	<1	1.596	2
-	-	-	-	2.598	6	1.579	2
2.58	1	-	-	2.584	4	1.557	6
-	-	-	-	2.528	4	1.547	4
-	-	1.52	2	2.511	6	-	-
-	-	1.45	1	-	-	-	-

注: d-value 单位为 10^{-10} m。

地表下 2~30 m 产出,为富黄铁矿强烈氧化的产物,该现象从 002 号钻孔中一个含黄铁矿很富的岩心中清楚地见到,黄铁矿表面多半氧化成纯净的板铁矾(图 1-B1),而在其他地段也可见到板铁矾与粒铁矾共生产出(图 1-B2)。在本文所有硫酸盐矿物中,板铁矾的腐蚀性最强。其可以缓慢溶解于水中,不溶解于 NH_4OH ,但可以在矿物表面形成一种褐色膜覆盖物,溶于酸时发出轻脆声响并熔化成黑褐色的珠子。

2.2.2 主要粉晶谱线

在镜下挑选纯的 1.25 g 板铁矾样品做 X 射线粉晶衍射实验,其衍射数据与 JCPDS 卡资料数据^[12]对比见表 3,由于本矿物具有薄板状结晶习性,解理极发育,在衍射前压制样品过程中,难免出现择优取向效应,故而头条谱线 $9.16 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的强度表现出过度的增加,但是 d 值仍相当吻合,因此衍射谱线数据与标准卡衍射数据相符。故特征谱线为:9.16(100), 3.29(9), 4.06(8)。

2.2.3 湿法化学分析

在镜下挑选 3~5g 纯净的板铁矾 2 个样品作湿法化学分析(表 2),其理想化学式为 $\text{HFe}^{3+}[\text{SO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,根据氧原子法计算所得。本样品各成分含量与理论值基本相符,但含水量比理论值略偏高,是由于板铁矾在空气中易潮解含有小部分吸附水的缘故。因此,在做湿法化学分析时,应注意先在小于 100 °C 室温下将该样品烘干。

2.2.4 差热分析

板铁矾热分析(图 3):差热曲线在 168.0 °C 和 197.6 °C 连续出现的吸热谷是由于分阶段失去 4 个结晶水所引起的,烧

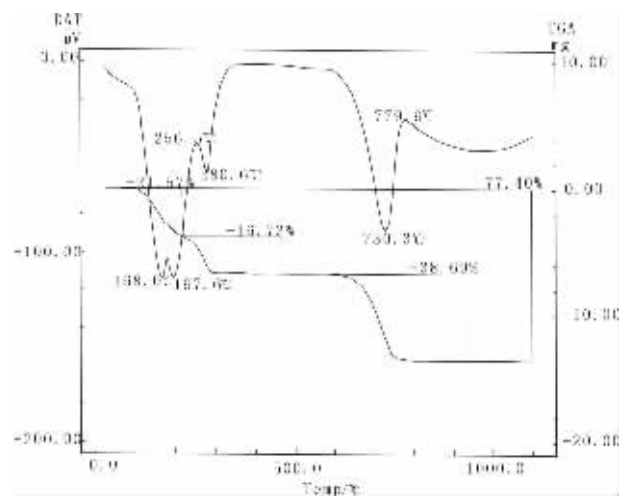


图 3 红山铜金矿床硫酸盐矿物板铁矾的热曲线

Fig.3 Thermal curves of rhomboclase in the Hongshan Cu-Au deposit

失量 21.57% 与样品结晶水含量 22.4% (计算所得) 基本相当; 在 280.6 °C 出现的吸热谷是由于失去结晶水的板铁矾 $\text{HFe}^{3+}[\text{SO}_4]_2$ 发生分解所致, 反应式为: $2\text{HFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, 这一阶段热失重曲线为失去硫酸且失重量为 16.73%, 与样品中硫酸含量 15.26% (计算所得) 基本吻合; 在 730.3 °C 出现的强吸热谷为板铁矾结构遭破坏及脱掉部分 SO_3 所引

表 4 红山铜金矿床副基铁矾 XRD 分析

Table 4 XRD analysis of parabutlerite in the Hongshan Cu-Au deposit

本文副基铁矾				标准 (JCPDS 卡 16-939) 副基铁矾			
d-value	I/I ₀	d-value	I/I ₀	d-value	I/I ₀	d-value	I/I ₀
5.85	39	2.08	3	5.85	66	-	-
5.00	100	2.06	3	4.99	100	2.065	10
4.08	7	2.01	4	4.07	20	2.007	10
3.61	34	-	-	3.60	40	1.994	10
3.55	9	1.97	5	3.55	5	1.971	10
3.25	4	1.94	6	3.24	10	1.941	5
3.20	15	1.93	9	3.19	10	1.924	20
3.15	5	1.84	6	3.15	5	1.839	30
3.11	41	1.80	6	3.11	100	1.791	20
3.09	7	1.76	2	3.08	10	1.755	10
3.00	6	1.73	3	2.98	10	1.726	20
-	-	1.71	11	2.97	5	1.705	20
2.91	6	1.67	4	2.91	20	1.665	5
-	-	1.64	3	2.84	5	1.637	20
2.58	4	1.61	5	2.57	10	1.610	20
-	-	1.57	3	2.55	10	1.571	10
2.50	19	1.55	2	2.499	40	1.555	10
2.39	5	1.54	6	2.381	5	1.537	10
2.34	17	1.50	3	2.336	20	1.498	5
2.26	7	1.48	3	2.257	10	1.481	10
2.17	3	1.45	3	-	-	-	-

注: d-value 单位为 10^{-10} m 。

起^[13],热失重曲线中这一阶段失重量为 38.69%; 尔后板铁矾发生相变生成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 Fe_2O_3 的混合物^[13]。

2.3 副基铁矾 (Parabuterite) $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.3.1 形态、物理性质及产状

1938 在智利首次发现在叶绿矾上部成层状产出的副基铁矾,为叶绿矾蚀变产物^[9,10,14],且在美国犹他州与基铁矾、叶绿矾和水绿矾共生产出^[9,10]。副基铁矾为斜方晶系,系基铁矾的同质多象变体。在红山氧化带主要分布在西采坑上部,约在地表下 5 m 处,系叶绿矾的蚀变产物,集合体呈浅褐色的疏松土状物(图 1-C),晶体呈柱状,晶面条纹平行延长方向,双晶依{142}罕见,透明,玻璃光泽。{110}解理不完全,贝壳状断口。硬度 2.5,性脆,比重 2.538。偏光显微镜下灰黄色,二轴晶。2005 年 8 月,一场罕见大雨过后,其表面生成大量白色、浅黄绿色、浅绿色和浅黄色菜花状的斜钠明矾(图 1-C)。

2.3.2 主要粉晶谱线

在镜下挑选纯的 1.25 g 副基铁矾样品做 X 射线粉晶衍射,其衍射数据与 JCPDS 卡资料数据^[13]对比见表 4,二者对比相当吻合。粉晶衍射特征谱线为:5.00 (100),3.11(41),5.85 (39)。

2.3.3 湿法化学分析

在镜下挑选 3~5g 纯净的副基铁矾 2 个样品作湿法化学分析(表 2),其理想化学式为 $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,根据氧原子法计算所得。研究的样品各个成分的含量与理论值相符,但 H_2O 含量略为偏高,可能是由于样品在空气中易于潮解含有少量吸附水的缘故。

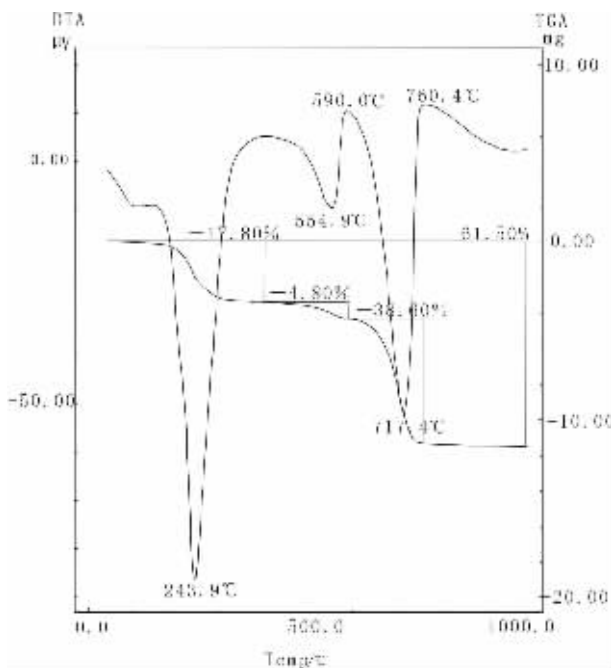


图 4 红山铜金矿床副基铁矾的热曲线

Fig.4 Thermal curves of parabuterite in the Hongshan Cu-Au deposit

2.3.4 差热分析

副基铁矾热分析(图 4):差热曲线在 243.9 °C 时出现的吸热谷是失去结晶水所引起的,这一阶段热失重曲线中烧失量 17.80%与湿法化学分析结晶水含量 17.59%(计算所得)相当吻合;差热曲线在 554.9 °C 出现的吸热谷为失去羟基所引起的,这一阶段热失重量为 4.80%,与湿法化学分析中羟基含量 4.39%(计算所得)也相当吻合;在 717.4 °C 出现的强吸热谷为脱 SO_3 所引起^[13]。且热失重曲线中 38.60%与湿法化学分析中所含 SO_3 38.53%相当吻合。此后样品结构遭到破坏发生相变完全生成 FeO ^[13]。

3 结语和讨论

3.1 3 种硫酸盐矿物氧化带的形成条件

(1)在稳定的地质环境中具有充足的物质来源。红山 Cu-Au 矿床大量硫酸盐矿物的形成,说明其生长需要一个漫长的地质过程,而红山 Cu-Au 矿床中原生黄铁矿及黄铜矿即为大量硫酸盐产生的内在雄厚物质基础;持续极端干旱的气候以及长期低 pH 值(1~3)的酸性环境^[3-9],又是促使上述硫化物氧化作用加剧进行的外部重要条件。

(2)有利的水化学条件。本矿区处于干旱到极端干旱地区,年降水量平均只有 34.1 mm,数年不降雨的情形也常有,而蒸发量常在 1500~2000 mm 以上,和极干旱的智利 Alans 铜矿区非常相似。而且,雨水又常降落在日晒强烈的 7~8 月份,降雨时间短暂,这样,渗入地下的雨水含量极为有限,和外界几乎不发生水化学交换^[9],这就使流经富含黄铁矿矿体的矿水能经常保持数量小而酸度大的特点,因此红山地表硫化物矿床氧化带的发育过程只能停滞在硫酸盐阶段^[3-9],这种介质条件和它的细致变化使大量的、多种多样的硫酸盐矿物的形成成为可能。

3.2 该发现的意义

(1)发现板铁矾和首次发现副基铁矾的矿床为智利的丘基卡马塔斑岩型铜矿床,为世界级的巨大型规模^[14]。而新疆哈密红山 Cu-Au 矿床为浅成低温热液向斑岩铜矿过渡的类型^[1-3],二者在成因上不尽相同但有联系。更重要的是二者矿物共生组合以及矿床氧化带的发育过程有着惊人的雷同。因此借鉴前者对目前红山 Cu-Au 矿床的深入研究以及扩大深部找矿更具有重要的实际意义。然而智利的丘基卡马塔斑岩铜矿,产于海拔 2800~3500 m 高山区^[14];而红山铜金矿为浅成低温向斑岩铜矿过渡型,产于海拔 500~570m 的荒漠丘陵区。这表明某些罕见硫酸盐矿物的生成不限于从前认识到的特定地质环境与特定矿床类型。对本区氧化带的特殊矿床类型和形成条件的深入研究,将丰富硫化物矿床氧化带硫酸盐矿物组成与形成条件的认识。

(2)本矿床地面起伏平缓,潜水面无大变化,处于极端干旱少雨且稳定的酸性地质环境。它与东天山地区侏罗纪的大规模陆内伸展、侏罗纪末大规模的逆掩推覆、白垩纪陆内伸

展和相伴的红色沉积、新近纪以来大规模隆升作用和干旱作用加剧之间有着什么样的时空、成因联系?且有大量硫酸盐矿物的堆积,离潜水面很深,因此表明氧化带在漫长的地质历史生成过程中氧化速度远大于隆升速度,从而在原生矿体之上形成厚大的氧化带,而硫化物次生富集带几乎没有。因此研究该氧化带矿物的剖面结构与共生组合对重建古环境、古地形和古气候等亦具有重要的意义^[17-19]。

(3)近些年来,有关硫化物矿床氧化带的研究报道在国内颇少出现^[20,21],钾铁矾、板铁矾和副基铁矾的发现可丰富中国硫酸盐矿物学的资料宝库。且红山原生硫化物矿化成矿期为中生代,明显不同于本区已知的早石炭世斑岩铜矿和二叠纪浅成低温金矿,也不同于南美的新生代斑岩铜矿床。因此对红山氧化带的研究,对建立起一个关于干旱—极干旱地区硫化物矿床氧化带发育、演化的典型模型亦能起到积极的推动作用。

(4)东天山区域上某些铜金矿床如小热泉子铜矿、琼河坝 202 斑岩铜矿、红坡北山浅成低温蚀变矿化区等均不同程度地发育氧化带。但氧化带发育的规模、强度和保存完整程度远远不及红山矿区。因此对红山铜金矿床氧化带组成与特征硫酸盐矿物的研究,将对东天山区域甚至对其他极端干旱区硫化物矿床氧化带形成条件的研究和下部原生矿的评价具有重要借鉴意义。

(5)硫化物矿床氧化带除了成因意义外,本身往往具有相当的经济价值。该类氧化硫酸盐矿物可直接制酸用于冶炼,目前上述诸多矿物已作为湿法冶铜及制酸工业的新型资源。相对于传统培烧制酸法,具有选矿和环境保护上的巨大优势。故此,本项研究的实际应用价值也很广阔。

致谢:野外工作得到北京矿产地质研究院卡拉塔格铜金矿项目组多位同志的大力支持;本所张振禹研究员、李禾、金镇岗、曹杰高工协助相关 X-射线衍射与化学分析;李宝岱老师协助差热分析。承蒙审稿专家提出宝贵意见,特此一并致谢!

参考文献 (References):

[1] 秦克章,方同辉,王书来,等. 新疆吐哈盆地南缘古生代隆起—卡拉塔格铜金蚀变矿化区的发现及其成矿潜力[J]. 中国地质, 2001, 28(3):16~23.
Qin Kezhang, Fang Tonghui, Wang Shulai, et al. Discovery of the Kalatage Cu-Au mineralized district and its prospecting potentiality, in the Paleozoic uplift at the south margin of the Tu-Ha Basin [J]. Geology in China, 2001, 28 (3):16~23(in Chinese).

[2] 方同辉,秦克章,王书来,等. 浅析卡拉塔格铜金矿成矿地质背景[J]. 矿床地质, 2002, 21(增刊):380~384.
Fang Tonghui, Qin Kezhang, Wang Shulai, et al. Preliminary analysis on the geological background of Kalatage Cu-Au deposit, Xinjiang [J]. Mineral Deposits, 2002, 21(supp.):380~384(in Chinese).

[3] 涂光炽,李锡林. 干旱和极端干旱气候条件下硫化物矿床氧化带发育特征(以西北五个矿床为例说明)[J]. 地质学报, 1963, 43(4):

361~377.
Tu Guangzhi, Li Xilin. Studies on the characteristic features of the oxidation zone of the sulphite deposits in arid to extremely arid regions (With special reference to observations obtained from five sulphide deposits in the northwestern China) [J]. Acta Geologica Sinica, 1963, 43(4):361~377(in Chinese with English abstract).

[4] 李锡林,贺灌之,刘秉光. 硫化物矿床氧化带研究 [M]. 北京:科学出版社, 1966. 147~151.
Li Xilin, He Guanzhi, Liu Bingguang. Research on the Oxidization Zone of Sulfide Deposits [M]. Beijing: Science Press, 1966. 147~151 (in Chinese).

[5] 斯米尔诺夫著(陈良等翻译). 硫化物矿床氧化带 [M]. 北京:地质出版社, 1955.
Siminov (translation by Chen Liang et al). Oxidization Zone of Sulfide Deposits [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1955 (in Chinese).

[6] 李文达,等. 长江中下游硫化物矿床氧化带及铁帽评价研究 [M]. 北京:地质出版社, 1980, 6~7.
Li Wenda, et al. Oxide Zone of Sulfide Deposits and Gossan Assessment in Yangtze Middle-Lower Valley [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1980, 6~7 (in Chinese).

[7] Williams P A. Oxide Zone Geochemistry [M]. Ellis Horwood, 1990, 35~155.

[8] Foshag W F. Krausite, a new sulfate from California [J]. American Mineralogist, 1931, 16:52~360.

[9] 王璞,潘兆槽,翁玲宝,等. 系统矿物学 [M]. 北京:地质出版社, 1987, 322~336.
Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao, et al. Systematic Mineralogy [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987, 322~336 (in Chinese).

[10] Roberts W L, Campbell T J, Rapp G R. Encyclopedia of Mineralogy [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. 456~728.

[11] Graeber E J. The unit cell of krausite [J]. American Mineralogist, 1965, 50(3-4):504~507.

[12] Berry L G, et al. Powder Diffraction File [M]. Philadelphia: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1974.

[13] 刘振海. 热分析导论 [M]. 北京:化学工业出版社, 1991. 252~255.
Liu Zhenhai. Introduction of Thermal Analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991. 252~255 (in Chinese).

[14] Bandy M C. Mineralogy of three sulphate deposits of Northern Chile [J]. American Mineralogist, 1938, 23(11):669~759.

[15] Jambor J L, Puziewicz J, Roberts A C. New mineral names [J]. American Mineralogist, 1995, 80:405~409.

[16] 孙国武,等. 中国西北干旱气候研究 [M]. 北京:气象出版社, 1997. 52~118.
Sun Guowu, et al. The Research of Arid Climate in Northwest China [M]. Beijing: China Meteorological Press, 1997. 52~118 (in Chinese with English abstract).

[17] Joeckel R M, Ang Clement B J, Van Fleet Bates L R. Sulfate-mineral crusts from pyrite weathering and acid rock drainage in the

- Dakota Formation and Graneros Shale, Jefferson County, Nebraska [J]. *Chemical Geology*, 2005, 215:433-452.
- [18] Alpers C, Brimhall G H. Middle Miocene climatic change in the Atacama Desert, northern Chile: Evidence from supergene mineralization at La Escondida [J]. *Geol. Soc. Amer.*, 1988, 100: 1640-1656.
- [19] Alpers C, Brimhall G H. Paleohydrologic evolution and geochemical dynamics of cumulative supergene metal enrichment at La Escondida, Atacama Desert, northern Chile [J]. *Econ. Geol.*, 1989, 84:229-255.
- [20] 刘良, 周新春, 王焰, 等. 陕西驾鹿金矿床发现 40 种含氧金矿物—物性、X 射线衍射及晶体结构初步分析 [J]. *西北大学学报 (自然科学版)*, 1998, 28(1):76-79.
- Liu Liang, Zhou Xinchun, Wang Yan, et al. 40 Kinds of oxygen-bearing gold minerals discovered in Jialu Gold Mine, Shanxi Province—A preliminary analysis on their properties, X-rays powder diffraction and crystal structure [J]. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 1998, 28 (1):76-79 (in Chinese with English abstract).
- [21] 韩照信, 栾丽君, 王朝友. 康古尔塔格金矿床氧化带矿物初步研究及其意义 [J]. *西安科技大学学报*, 2004, 24(3):324-327.
- Han Zhaoxin, Luan Lijun, Wang Zhaoyou. Significance of oxidized zone minerals in Kanggu'er-tage gold deposit [J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2004, 24(3):324-327 (in Chinese with English abstract).

Krausite, rhomboclase and parabutlerite found for the first time in the Hongshan high-S epithermal Cu-Au deposit, Xinjiang, and their significance

XU Ying-xia¹, DING Kui-shou¹, QIN Ke-zhang¹, MIAO Yu¹,

FANG Tong-hui², XU Xing-wang¹, SUN He¹

(1. Key Lab. of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

2. Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012, China)

Abstracts: The oxidized zone of the Hongshan high-S epithermal Cu-Au deposit in the Hami area, Xinjiang, NW China, occurs as a funnel in the upper part of the primary sulfide orebody, extending downward for 50-60 m. Many supergene minerals were found by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and thermal gravimetric analysis (TGA), of which three sulfate minerals, krausite, rhomboclase and parabutlerite, were for the first time found in China. The chemical analysis of krausite gives the following results (%): H₂O 6.35, SO₃ 49.72, Na₂O 0.15, Fe₂O₃ 26.00, K₂O 12.47, FeO 0.25, SiO₂ 3.25, insoluble residue 0.85 and CaO 0.11 with a total of 99.15, and its XRD analysis presents the following characteristic spectra: 4.40 (100), 4.26 (70) and 6.58 (47). The results (%) of chemical analysis of rhomboclase are H₂O 26.51, SO₃ 49.91, Na₂O 0.03, Fe₂O₃ 22.52, MgO 0.01 and CaO 0.03 with a total of 99.01; and the characteristic spectra of its XRD analysis are 9.16 (100), 3.29 (9) and 4.06 (8). The results (%) of chemical analysis of parabutlerite are H₂O 24.82, SO₃ 38.53, Al₂O₃ 0.18, Fe₂O₃ 36.10, MgO 0.02 and CaO 0.04 with a total of 99.69, and its characteristic spectra of XRD analysis are 5.00 (100), 3.11 (41) and 5.85 (39). DTA further verified the reliability of these chemical data and explained the thermal reaction mechanism of these sulfates. These sulfate minerals have been used as a new type of acid resource for wet smelting of copper, showing great advantages in mineral beneficiation and environmental protection. So the paleoenvironment and paleoclimate may be deduced through an intensive study of the assemblages, sequence of occurrence and formation conditions of such sulfate minerals in the oxidation zone.

Key words: Hongshan high-S epithermal Cu-Au deposit; oxidized zone; krausite; rhomboclase; parabutlerite; eastern Tianshan

About the first author: XU Ying-xia, female, born in 1973, doctoral candidate of ore deposit and mineralogy, engages in research on the oxidized zone of sulfide deposits; E-mail: xuyx@mail.igcas.ac.cn.